

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-31088 мол_а.

СИНТЕЗ 5-ФТОРМЕТИЛФУРФУРОЛА НУКЛЕОФИЛЬНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ ГАЛОГЕНА В ПРИСУТСТВИИ КРАУН-ЭФИРОВ

Морозов А.А., Черняк М.Ю., Тарабанько В.Е., Смирнова М.А.

Институт химии и химической технологии СО РАН
660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24

Высокорекреационные фурановые соединения являются ценными полупродуктами, которые применяются во всех областях химической промышленности. Так, соединения содержащие фторметильную группу, связанную с ароматическими системами, могут служить в качестве полупродуктов для синтеза биологически активных веществ. В качестве такого соединения может выступать 5-фторметилфурфурол (5-ФМФ), который может быть синтезирован из 5-хлорметилфурфурола (5-ХМФ) и 5-бромметилфурфурола (5-БМФ) реакциями нуклеофильного замещения. Ранее нами было изучено взаимодействие 5-бромметилфурфурола и фторида серебра в толуоле и метаноле, но выходы 5-ФМФ в данных системах не превышали 10 мол. %. Других сведений о синтезе 5-фторметилфурфурола найдено не было.

Целью данной работы является синтез 5-фторметилфурфурола в присутствии краун-эфиров.

Изучено взаимодействие 5-бром- и 5-хлорметилфурфурола с гидрофторидом калия в присутствии 24-краун-8 и 18-краун-6 в среде ацетонитрила. Краун-эфиры являются веществами, осуществляющими перенос нерастворимых в органической среде ионных соединений в органическую фазу, и широко используются для увеличения активности окислительных и галогенирующих агентов.

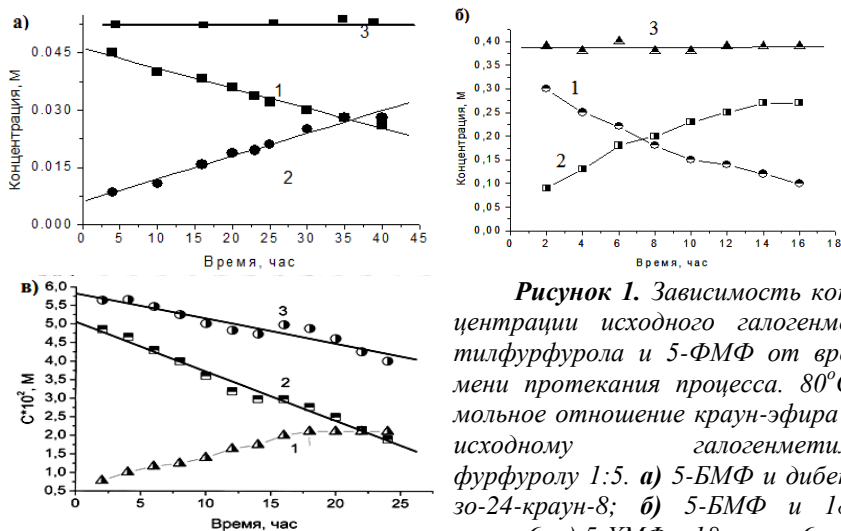


Рисунок 1. Зависимость концентрации исходного галогенметилфурфурола и 5-ФМФ от времени протекания процесса. 80°C, мольное отношение краун-эфира к исходному галогенметилфурфуролу 1:5. а) 5-БМФ и дибензо-24-краун-8; б) 5-БМФ и 18-краун-6; в) 5-ХМФ и 18-краун-6.

Полученные результаты показывают, что 5-БМФ более активен в реакции обмена галогена на фтор, чем 5-ХМФ. Выходы целевого продукта составили для дибензо-24-краун-8 – 40 мол.%, для 18-краун-6 – 60 мол.%. Выход 5-ФМФ при использовании 18-краун-6 в полтора раза выше по сравнению с 24-краун-8 при одинаковой концентрации этих эфиров в реакционной смеси.

Сравнение кинетики накопления целевого продукта в присутствии 18-краун-6 и дибензо-24-краун-8 показывает, что краун-эфир меньшего размера более эффективен в синтезе 5-ФМФ как по скорости накопления, так и по максимальному выходу.

5-ФМФ выделен в чистом виде и идентифицирован методами ЯМР спектроскопии и хромато-масс спектрометрии.